



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 H05B 33/22, 33/10, 33/14, C09K 11/06</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/05929</p> <p>(43) 国際公開日 2000年2月3日(03.02.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03978</p> <p>(22) 国際出願日 1999年7月23日(23.07.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/210012 1998年7月24日(24.07.98) JP 特願平11/203632 1999年7月16日(16.07.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION)[JP/JP] 〒163-0811 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 小林英和(KOBAYASHI, Hidekazu)[JP/JP] 〒392-8502 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano, (JP)</p> <p>(74) 代理人 鈴木喜三郎, 外(SUZUKI, Kisaburo et al.) 〒392-8502 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社 知的財産部内 Nagano, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: ELECTROLUMINESCENT ELEMENT</p> <p>(54)発明の名称 電界発光素子</p> <div data-bbox="535 1291 1127 1539"> </div> <div data-bbox="540 1575 789 1797"> <p>1 ... SUBSTRATE 2 ... ANODE 3 ... THIN-FILM LAYER 4 ... LUMINESCENT LAYER 5 ... THIN-FILM LAYER 6 ... CATHODE 7 ... PROTECTIVE LAYER</p> </div> <p>(57) Abstract An electroluminescent element includes a luminescent layer (4) consisting of at least an organic polymer between an anode (2) and a cathode (6), and a thin-film layer (5) between the luminescent layer (4) and the cathode (6) to suppress undesired current that does not contribute to luminescence.</p>		

陽極（２）及び陰極（６）間に少なくとも有機高分子から成る発光層（４）を挟持した構造の電界発光素子であって、発光層（４）と陰極（６）の間に、発光に寄与しない不要な電流を抑制する薄膜層（５）を有することを特徴とする電界発光素子。

PCTに基づいて公開される国際出願のパフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IT	イタリア	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	JP	日本	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	KE	ケニア	NO	ノールウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド		ジンバブエ
CZ	チェッコ	KP	北朝鮮	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KR	韓国	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク			RO	ルーマニア		

## 明 細 書

## 電 界 発 光 素 子

技術分野

本発明は、情報機器端末のディスプレイ等に用いる電界発光素子の構造に関する。

背景技術

近年、CRTや液晶表示装置に置き換わる次世代発光ディスプレイの開発が盛んであり、PDP、FED、有機ELなどの研究開発が盛んに行われている。有機ELにおいては青、緑、オレンジ発光する有機高分子材料については初期特性として実用化できる材料が開発されている（繊維学会シンポジウム予稿集1998年、3A11など）。青色発光の高分子材料としてはJapanese Journal of Applied Physics Vol. 30, No. 11B, November, 1991, pp. L1941-L1943に示されているように、ポリフルオレン誘導体が良く知られている。また緑色以長の波長の発光材料としては、アメリカ特許5247190で示されているように、ポリパラフェニレンビニレン誘導体が良く知られている。

一方、低分子系の発光材料を用いた電界発光素子においては、Appl. Phys. Lett., 70, 152 (1997) に、陰極界面層を設けることで電子注入効率を高めた事が報告されている。

しかしながら、青色発光の有機高分子材料については、初期特性は満足できるものの、通電時間とともに発光色が長波長側に移動する問題を有していた。

また、有機高分子材料を発光材料として用いた電界発光素子については、有機高分子の精製の難しさによる不純物が混在し、この不純物を通じて発光に寄与しない電流が流れ、十分な効率が得られない問題を有していた。

更に、電界発光素子を製造する際、発光層形成方法として印刷法、特にインクジェット法を用いた場合、印刷欠陥が生じる恐れがあるが、その欠陥を通じて電

気的な短絡が生じる恐れがあり、表示不能になり得る問題を有していた。

### 発明の開示

本発明は上記問題点に鑑みてなされたもので、その課題とするところは、有機高分子材料、特に好ましくは青色発光の有機高分子材料を発光材料として用いた電界発光素子において、発光色の通電による変化を抑え、信頼性を向上できる素子構成を提供し、また不要な電流を抑制することにより、十分な効率が得られる素子構成を提供し、緑色以長の波長の発光色を示す有機高分子材料を用いた電界発光素子においても、十分な効率が得られる素子構成を提供するところにある。更に、また印刷法、特にインクジェット法を用いて表示装置を製造する方法において、状況により生じた印刷欠陥部での電氣的な短絡を効果的に防ぐことも課題とする。

本発明によれば、下記の電界発光素子が提供される。

(1)陽極及び陰極間に少なくとも有機高分子から成る発光層を挟持した構造の電界発光素子であって、該発光層と該陽極及び該陰極の少なくとも一方との間に、発光に寄与しない不要な電流を抑制する薄膜層を有することを特徴とする電界発光素子。

かかる電界発光素子によれば、通電時の発光色の経時変化を効果的に抑えることができ、信頼性を飛躍的に向上できる。また同時に、前記絶縁性薄膜層が有機高分子中に存在する不純物による電流を効果的に阻止するため、発光効率が向上する。

更に本発明では、好ましい態様として、下記の構成が提供される。

(2)前記有機高分子は、波長400nm～600nmの範囲の発光をなすことを特徴とする上記(1)の電界発光素子。

かかる構成によれば、特に青色付近の発光において、上記の発光効率向上の効果が得られる。

(3)前記薄膜層は、前記陰極と前記発光層間に設けられていることを特徴とする上記(1)又は(2)の電界発光素子。

かかる構成によれば、陰極と有機高分子からなる発光層の界面における接合に

よる不要な電子トラップ準位の形成を回避することができる。

(4) 前記薄膜層が、アルカリ金属の弗化物または酸化物、アルカリ土類金属の弗化物または酸化物、及び周期律第3族元素の弗化物または酸化物からなる群より選択される少なくとも1種の材料から構成されることを特徴とする上記

(1)乃至(3)のいずれかの電界発光素子。

かかる構成では、薄膜層を容易に蒸着法で形成することができ、且つその材料特性から、特に発光色の経時変化が効果的に抑制され、不要電流が抑制されて、発光効率を向上させることができる。

(5) 前記薄膜層が、前記陽極と前記発光層間に設けられていることを特徴とする上記(1)又は(2)の電界発光素子。

かかる構成では、陽極と有機高分子材料からなる発光層の接合による正孔トラップ準位の形成を回避することができる。

(6) 前記発光層と前記陽極間に正孔注入層又は導電性を有するバッファ層が厚さ100nm以上で設けられていることを特徴とする上記(1)又は(2)の電界発光素子。

かかる構成では、通電による発光色の経時変化がより効果的に減少する。

(7) 前記有機高分子がポリフルオレンまたはその誘導体であることを特徴とする上記(1)又は(2)の電界発光素子。

かかる構成によれば、特に青色発光において前記薄膜層の効果を最大限に発揮することができ、発光色の経時変化がより効果的に減少する。

(8) 前記有機高分子がポリパラフェニレンビニレンまたはその誘導体であることを特徴とする上記(1)又は(2)の電界発光素子。

かかる構成によれば、緑色発光において素子の発光効率を飛躍的に向上することが出来る。

(9) 前記有機高分子の重合度は2以上であることを特徴とする上記(1)又は(2)の電界発光素子。

かかる構成では、発光層の製膜性が向上し、上記の薄膜層を設けることによる信頼性や特性の向上がより増大する。

(10) 前記発光層が複数の発光材料の層が積層されてなることを特徴とする上

記(1)又は(2)の電界発光素子。

かかる構成によれば、発光色の調整範囲が格段に広げられ、同時に発光効率向上および信頼性の向上を実現できる。

(11)前記有機高分子からなる発光層が、印刷法によって形成されていることを特徴とする上記(1)又は(2)の電界発光素子。

かかる構成によれば、極めて簡便な製膜法である印刷法を用いて素子の作製がなされており、また薄膜層を設けたことで、印刷欠陥があっても電氣的な短絡が生じることが少なく、表示欠陥の極めて少ない表示装置を得ることができる。

(12)前記印刷法が、インクジェット法であることを特徴とする(11)の電界発光素子。

かかる構成によれば、インクジェット法における印刷欠陥があっても電氣的な短絡を生じることが少なく、表示欠陥の極めて少ない表示装置を作成することができる。

更に、本発明によれば、特に好ましい態様として、陽極及び陰極間に少なくとも有機高分子から成る発光層を挟持した構造の電界発光素子であって、該発光層と該陽極及び該陰極の少なくとも一方との間に、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又は周期律第3族元素の弗化物から構成される層を設けたことを特徴とする電界発光素子が提供される。かかる素子において、特に好ましくは弗化物として弗化リチウムが用いられる。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施例1にかかる電界発光素子の構造を示す断面図である。

第2図は、本発明の実施例1にかかる電界発光素子の発光スペクトルを示す図である。

第3図は、比較例1の電界発光素子の発光スペクトルを示す図である。

第4図は、本発明の実施例2にかかる電界発光素子の発光スペクトルを示す図である。

第5図は、本発明の実施例4にかかる電界発光素子の色度を示す図である。

第6図は、本発明の実施例7にかかる電界発光素子の構造を示す断面図である。

### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施するための好ましい態様について、実施例に沿って詳細に説明する。

#### (実施例1)

本実施例では、一方が透明な2枚の電極（陽極及び陰極）の間隙に有機高分子を挟持した構造の電界発光素子において、前記有機高分子として波長400nmから600nmの間に発光を持ち、かつ前記有機高分子と陰極の間に薄膜層を有する例を示した。

第1図に本発明の電界発光素子の断面構造を示す。まず透明なガラス基板1に透明電極（陽極）としてITOを製膜してパターンニングした。次に薄膜層3となる正孔注入層（輸送層）として、バイエル社製のバイトロンを塗布して乾燥し、膜厚100nmとした。次に、発光層4として、ポリ（ジオクチル）フルオレンの1%キシレン溶液を塗布して膜厚50nmとした。次に、薄膜層5として、PMMAの酢酸エチル溶液を塗布乾燥して膜厚5nmとした。次に、陰極6としてカルシウムを100nmの膜厚に蒸着し、続いてアルミニウムを300nmの膜厚に蒸着した。その後、保護層7として、紫外線硬化材料（紫外線硬化型エポキシ樹脂）からなるシール剤と保護基板を用いて封止した。

こうして作成した発光素子（青色発光素子）の発光スペクトルを第2図に示した。発光効率は0.1lm/Wであった。

本実施例では、発光層4としてポリフルオレン誘導体を用いたが、青色に発光する有機高分子材料であれば同様に効果を有する。

尚、ITOを製膜パターンニング後、陰極分離用の隔壁を形成し、上層の形成を行うことにより、特に陰極材料の製膜後のパターンニングの必要が無くなる。また、このような隔壁を形成せず、陰極蒸着時にフィジカルマスクを用いてパターンニングして陰極パターンを形成することもできる。

ガラス基板（1）上に予めTFTなどのアクティブ素子を形成しておけば、大容量表示を容易に行うことが出来る。

本実施例では、薄膜層5としてPMMAを用いたが、絶縁性を有する有機高分

子、例えばポリエチレンなどであれば同様に用いることが出来る。また絶縁性を有する無機材料、例えば二酸化珪素などでも同様に用いることができる。製膜法については塗布法に限らず、蒸着法なども同様に用いることができる。

本実施例では、透明電極（陽極）としてITOを用いたが、出光株式会社から発売されているIDIXOやネサ膜など、透明な導電材料であれば同様に用いることができる。

本実施例では、ガラス基板を用いたが、透明な基板であればプラスチックなどでも同様に用いることができる。

本実施例では、薄膜層3となる正孔注入層（輸送層）としてバイトロンを用いたが、ポリアニリンやフタロシアニン化合物など、導電性を有する材料や、正孔注入性能を有する絶縁材料、例えばスターバースト分子などのフェニルアミン誘導体も同様に用いることができる。

本実施例では、陰極としてカルシウムを用いたが、リチウム、マグネシウム、アルミニウムおよびこれらの合金など、仕事関数の小さな物質であれば同様に用いることができる。また仕事関数が透明電極に比較して大きい材料であっても、駆動電圧を調整することにより使用可能である。

本実施例では、封止剤として紫外線硬化型材料（紫外線硬化型エポキシ樹脂）からなる封止材を用いたが、ガスバリア性、耐湿性の優れたものであれば熱硬化型樹脂からなる封止材でも同様に用いることができる。

#### （比較例1）

実施例1において第1図の構造の薄膜層5（発光層と陰極間の薄膜層）を設けずに電界発光素子を作製した。その発光スペクトルを第3図に示した。発光効率は $0.061\text{lm/W}$ であった。

#### （実施例2）

本実施例では、第1図における薄膜層5（発光層と陰極間の薄膜層）がアルカリ金属の弗化物または酸化物、またはアルカリ土類金属の弗化物または酸化物、または周期律第3族元素の弗化物または酸化物である例を示した。

薄膜層以外の形成方法は実施例1と同様である。薄膜層5として、弗化カルシウムを膜厚2nmに蒸着して用いた。こうして作成した発光素子（青色発光素子）



の発光スペクトルを第4図に示した。発光効率は $0.171\text{ lm/W}$ であった。

ここでは薄膜層として弗化カルシウムを蒸着して用いたが、弗化リチウムも同様に用いる事が出来る。またリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属の弗化物や酸化物、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、スカンジウムなどのアルカリ土類金属の弗化物や酸化物、ホウ素、アルミニウム、ガリウムなど周期律第3族元素の弗化物や酸化物も同様に用いることができる。この他にも適度の絶縁性を持ち、製膜が容易な、発光に寄与しない不要電流を抑制し得るものであれば同様に用いることができる。

#### (実施例3)

本実施例では、発光層としての有機高分子がポリパラフェニレンビニレンまたはその誘導体である例を示す。有機高分子層（発光層）以外の構造は実施例1の発光素子の構造と同様である。

第1図における発光層4（有機高分子からなる層）としてポリパラフェニレンビニレン前駆体を塗布して焼成し、膜厚 $100\text{ nm}$ とした。

こうして作製した電界発光素子の発光効率は $1.161\text{ lm/W}$ であった。

#### (比較例2)

比較例1において、発光層（有機高分子からなる層）としてポリパラフェニレンビニレンを実施例3と同様に製膜して用いたところ、発光効率は $0.41\text{ lm/W}$ であった。

#### (実施例4)

本実施例では、第1図に示す構造（実施例1）の発光素子において、発光層4と陽極2の間の薄膜層3として設けられている正孔注入層または導電性を有するバッファ層の厚みを変化させて製膜した例を示す。

実施例1において、正孔注入層を $25\text{ nm}$ から $220\text{ nm}$ まで変化させて電界発光素子を作成し、これら電界発光素子の通電5分後の色度を測定して第5図に示した。バッファ層が厚いほど（特に $100\text{ nm}$ 以上）色度が青側に寄って得られることが明らかである。

#### (実施例5)

本実施例では、第1図に示す構造（実施例1）の発光素子において有機高分子

の重合度を变化させた場合の例を示す。重合度を1、2、1000と变化させた場合、重合度1の有機高分子を用いた場合では製膜性が極めて悪く、重合度が高いほど製膜性が良好で薄膜層を挿入する効果が増大した。重合度が2であっても薄膜層を設けることの効果は見られた。

(実施例6)

本実施例では、発光層の形成にインクジェット法を用いた例を示す。

発光層の形成以外は実施例2によった。発光層の形成はインクジェット法によった。何らかの原因で発光層が塗布出来なかった画素では、ITO/正孔注入層(輸送層)(ここではバイエル社製バイトロン)/薄膜層(ここではLiF 2 nm)/Ca/Alといった積層構造となる。この構造で電流密度を測定すると、 $1 \text{ mA/cm}^2$ 以下であり、発光層が製膜されている場合では、電流密度は数十 $\text{mA/cm}^2$ であった。発光層が形成されていない場合電流が抑制されることがわかる。

尚、本実施例では、インクジェット法の場合について示したが、他の印刷法にも同様に適用できる。

(実施例7)

本実施例では、発光層が2層から成る例を示す。第6図に本実施例の電界発光素子の構造を示す。

まず基板51上に陽極群52を形成し、引き続き隔壁53、正孔注入層(輸送層)54(ここではバイエル社製バイトロンで膜厚20 nm)54を形成した。次に赤発光させる画素には第一発光層(55)としてローダミン101を1%ドープしたポリパラフェニレンビニレン(RPPV)前駆体溶液をインクジェット法にて塗布し、 $150^\circ\text{C}$   $\text{N}_2$ 中で4時間焼成し、膜厚40 nmとした。次に緑発光させる画素には第二発光層(55')としてポリパラフェニレンビニレン(PPV)前駆体溶液をインクジェット法にて塗布し、 $150^\circ\text{C}$   $\text{N}_2$ 中で4時間焼成し、膜厚30 nmとした。青発光させる画素にはインクジェット法では何も塗布しない。次に全色の画素に亘って第三発光層(56)として、ポリジオクチルフルオレンのキシレン溶液をスピンコートし、膜厚45 nmとした。次に基板表面全体に薄膜層57として弗化リチウムを2 nmの膜厚に蒸着し、引き続きカルシウム

100nmさらにアルミニウム200nmを陰極58として蒸着した。その上を保護基板と封止材で保護層59とした。さらに取り出し電極部からコントローラ回路に接続し、表示を行なった。

こうして作成した電界発光素子の赤発光画素の効率は0.15lm/W、緑発光画素の効率は0.12lm/W、青発光画素の効率は0.18lm/Wであった。

また予め基板上(51)の各画素ごとにTFT素子を作りこみ表示パネル(画素数320×240で2インチサイズ)を作製した。アクティブマトリクス駆動により動画表示させた場合の消費電力はおよそ1.6Wで、表示輝度30Cd/m<sup>2</sup>であった。

本実施例において、各層の膜厚はここに示した値に限らない。また発光材料もここに示したものに限らない。また用いる基板上にTFTアレイを形成しておけば動画表示が可能である。一方、陽極及び陰極をストライプ状電極群として形成しておき、互いに直交する構造とすれば、単純マトリクス駆動することが可能である。

以上詳述したように、本発明によれば、有機高分子からなる発光層と陰極の間に発光に寄与しない不要な電流を抑制する薄膜層を設けることにより発光色の長波長化を抑制することができ、また発光効率を飛躍的に向上することが可能となった。また印刷法などの発光層形成過程における発光層欠陥が生じても効果的に電氣的短絡を回避でき、これにより均一な、発光効率の高い、色再現性の高い有機ELディスプレイを簡便に作成し提供することが可能となり、情報表示装置への応用が加速されることになろう。

#### 産業上の利用可能性

本発明の電界発光素子は、高品位の画像表示が要求されるラップトップ型のパーソナルコンピュータ(PC)、テレビ、ビューファインダー型又はモニタ直視型のビデオテープレコーダ、カーナビゲーション装置、電子手帳、電卓、ワードプロセッサ、エンジニアリング・ワークステーション(EWS)、携帯電話、テレビ電話、POS端末、ページャ、タッチパネルを備えた装置等の電子機器に好適に利用可能である。

## 請 求 の 範 囲

(1) 陽極及び陰極間に少なくとも有機高分子から成る発光層を挟持した構造の電界発光素子であって、該発光層と該陽極及び該陰極の少なくとも一方との間に、発光に寄与しない不要な電流を抑制する薄膜層を有することを特徴とする電界発光素子。

(2) 前記有機高分子は、波長400nm～600nmの範囲の発光をなすことを特徴とする請求の範囲第1項記載の電界発光素子。

(3) 前記薄膜層は、前記陰極と前記発光層間に設けられていることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項記載の電界発光素子。

(4) 前記薄膜層が、アルカリ金属の弗化物または酸化物、アルカリ土類金属の弗化物または酸化物、及び周期律第3族元素の弗化物または酸化物からなる群より選択される少なくとも1種の材料から構成されることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかに記載の電界発光素子。

(5) 前記薄膜層が、前記陽極と前記発光層間に設けられていることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項記載の電界発光素子。

(6) 前記発光層と前記陽極間に正孔注入層又は導電性を有するバッファ層が厚さ100nm以上で設けられていることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項記載の電界発光素子。

(7) 前記有機高分子がポリフルオレンまたはその誘導体であることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項記載の電界発光素子。

(8) 前記有機高分子がポリパラフェニレンビニレンまたはその誘導体であることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項記載の電界発光素子。

(9) 前記有機高分子の重合度は2以上であることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項記載の電界発光素子。

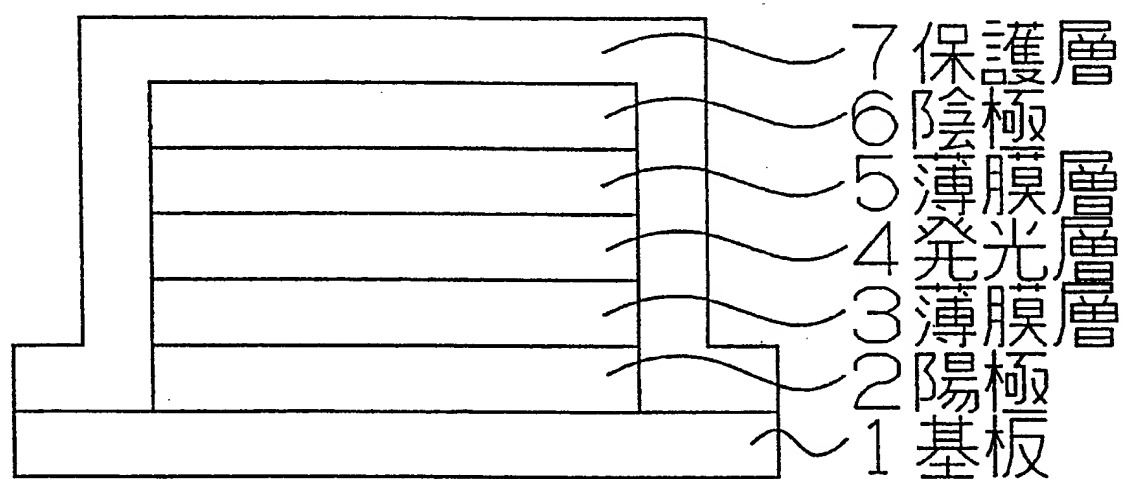
(10) 前記発光層が複数の発光材料の層が積層されてなることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項記載の電界発光素子。

(11) 前記有機高分子からなる発光層が、印刷法によって形成されていることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項記載の電界発光素子。

(12) 前記印刷法が、インクジェット法であることを特徴とする請求の範囲第11項記載の電界発光素子。

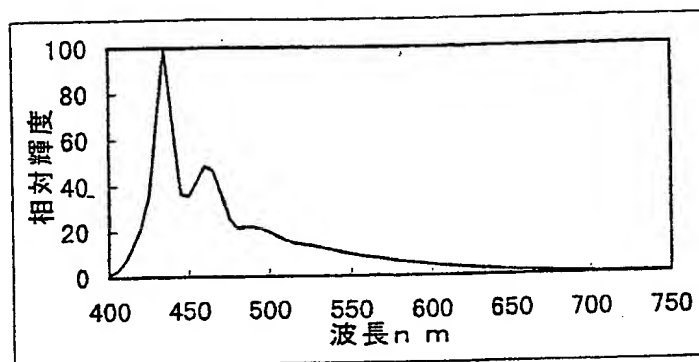
(13) 陽極及び陰極間に少なくとも有機高分子から成る発光層を挟持した構造の電界発光素子であって、該発光層と該陽極及び該陰極の少なくとも一方との間に、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又は周期律第3族元素の弗化物から構成される層を設けたことを特徴とする電界発光素子。

(14) 前記弗化物が弗化リチウムであることを特徴とする請求の範囲第13項記載の電界発光素子。

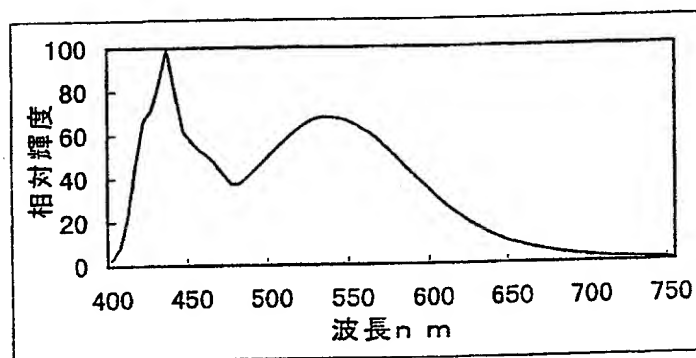


第 1 図

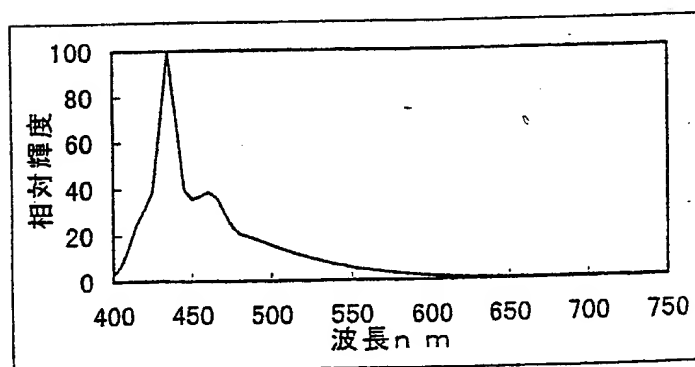
2 / 4



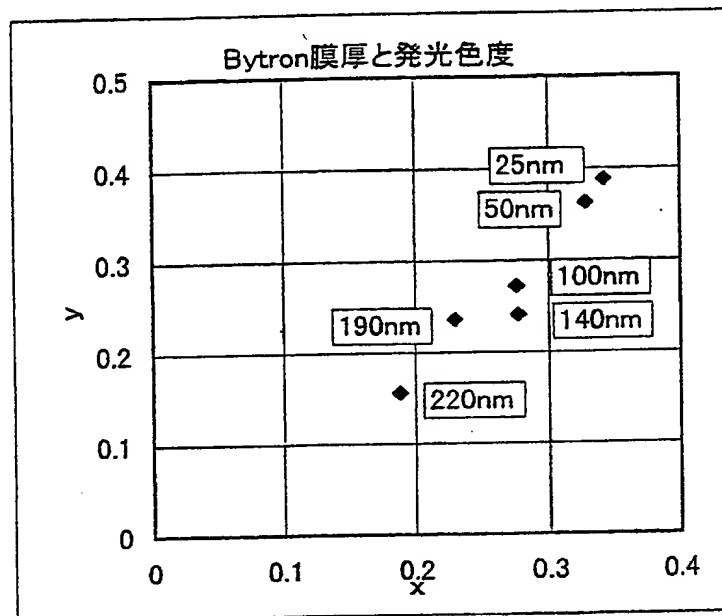
第 2 図



第 3 図

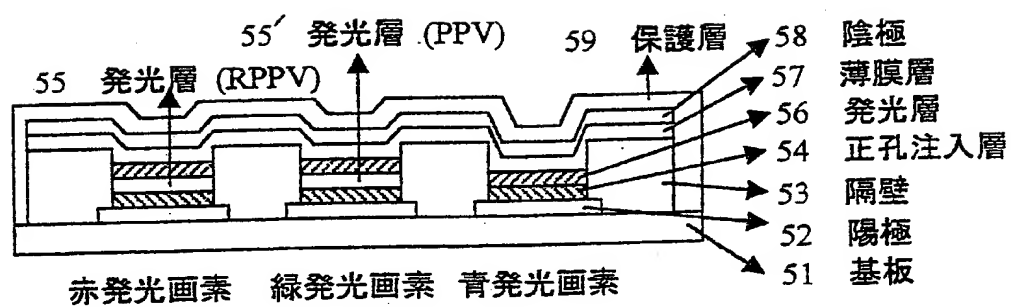


第 4 図



第 5 図





第 6 図

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03978

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>6</sup> H05B33/22, H05B33/10, H05B33/14, C09K11/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>6</sup> H05B33/00-33/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1940-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 5-3080, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 8 January, 1993 (08. 01. 93), Full text (Family: none)	1-14
Y	JP, 8-288069, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 1 November, 1996 (01. 11. 96), Full text (Family: none)	1-14
Y	JP, 4-500582, A (Cambridge Research Innovation Ltd.), 30 January, 1992 (30. 01. 92), Column 6, lower right column, line 1 to page 7, upper right column, line 18 ; Fig. 2 & WO, 9013148, A1	1-14
Y	JP, 10-36487, A (Korea Institute of Science and Technology), 10 February, 1998 (10. 02. 98), Column 1, line 1 to column 6, line 3 & KR, 97074818, A & US, 5807974, A	7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 19 October, 1999 (19. 10. 99)	Date of mailing of the international search report 2 November, 1999 (02. 11. 99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03978

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 10-153967, A (Seiko Epson Corp.), 9 June, 1998 (09. 06. 98), Column 1, line 1 to column 2, line 37 ; Fig. 1 & WO, 9824271, A1 & CN, 1212114, A	10-12
A	JP, 7-509338, A (Cambridge Display Ltd.), 12 October, 1995 (12. 10. 95), Full text & WO, 94/03030, A1	1, 13
A	JP, 9-17574, A (Pioneer Electronic Corp.), 17 January, 1997 (17. 01. 97), Full text & EP, 740489, A1 & US, 5739635, A	1, 13

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

IPC C1° H05B 33/22、 H05B 33/10、 H05B 33/14、  
C09K 11/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

IPC C1° H05B 33/00-33/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1940-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年  
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年  
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 5-3080, A (出光興産株式会社) 8. 1月. 1993 (08.01.93) 全文 (ファミリーなし)	1-14
Y	J P, 8-288069, A (三洋電機株式会社) 1. 11月. 1996 (01.11.96) 全文 (ファミリーなし)	1-14
Y	J P, 4-500582, A (ケンブリッジ リサーチ アント イノベーション リミテッド) 30. 1月. 1992 (30.01.92) 第6欄右下欄1行-第7頁右上欄18行, 第2図 &WO, 9013148, A1	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 10. 99

国際調査報告の発送日

02.11.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

今関 雅子

3X

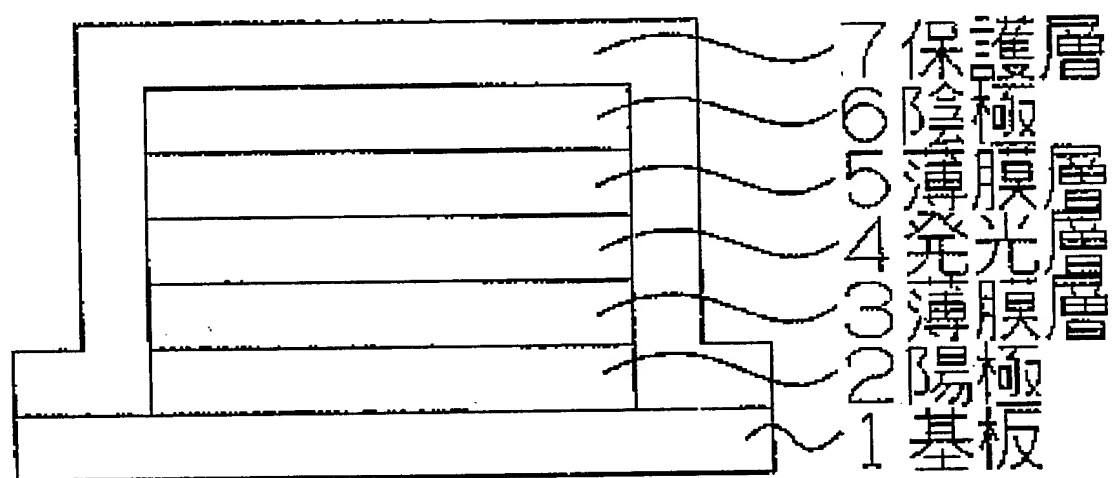
9529

電話番号 03-3581-1101 内線 3372

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

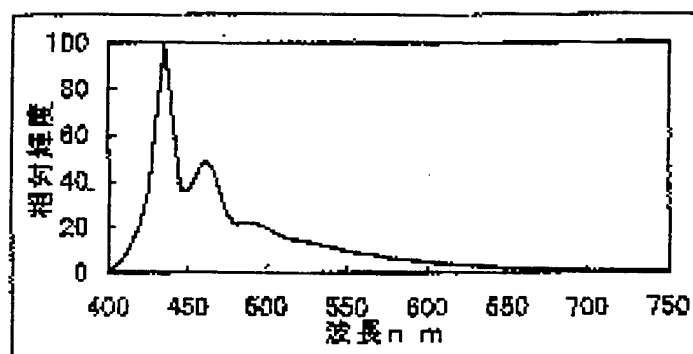
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 10-36487, A (財団法人韓国科学技術研究院) 10. 2月. 1998 (10.02.98) 第1欄1行-第6欄3行 &KR, 97074818, A &US, 5807974, A	7
Y	JP, 10-153967, A (セイコーエプソン株式会社) 9. 6月. 1998 (09.06.98) 第1欄1行-第2欄37行, 第1図 &WO, 9824271, A1 &CN, 1212114, A	10-12
A	JP, 7-509338, A (ケンブリッジ ディスプレイ リミテッド) 12. 10月. 1995 (12.10.95) 全文 &WO, 94/03030, A1	1, 13
A	JP, 9-17574, A (パイオニア株式会社) 17. 1月. 1997 (17.01.97) 全文 EP, 740489, A1 &US, 5739635, A	1, 13



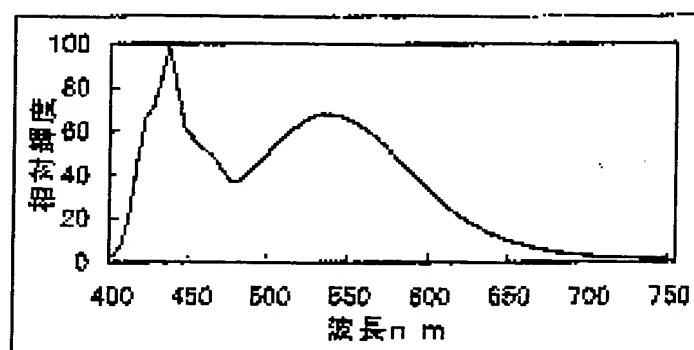


第 1 図

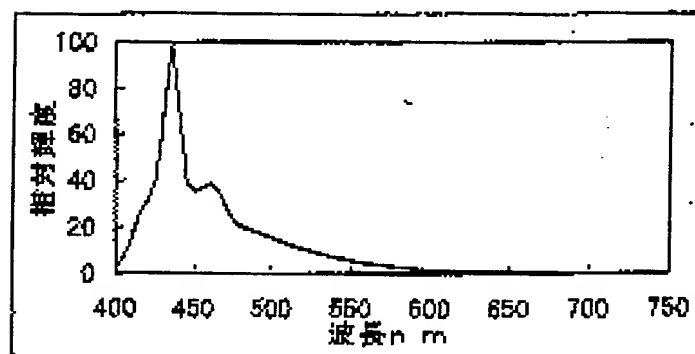
2 / 4



第 2 図

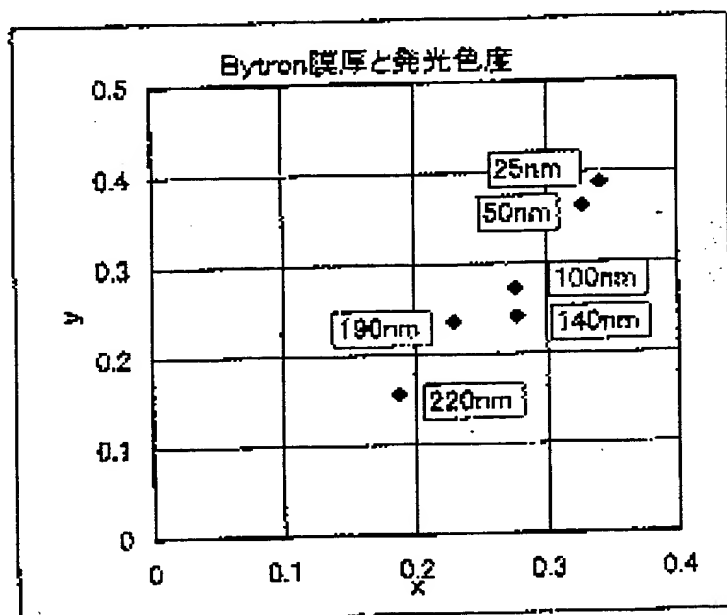


第 3 図

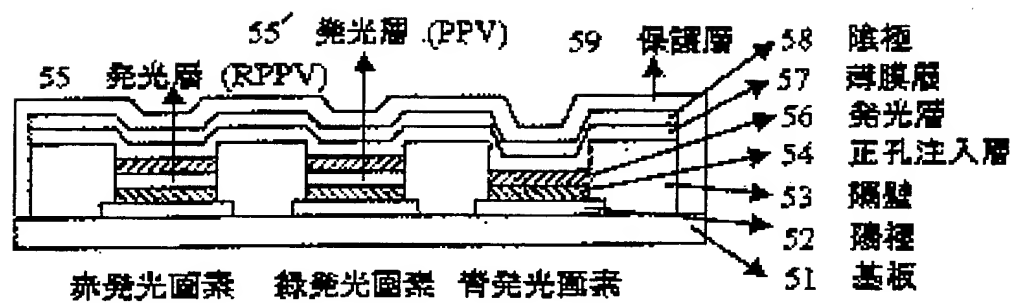


第 4 図

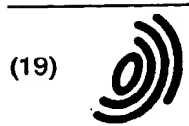




第 5 図



第 6 図



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 018 857 A1**

(12)

# EUROPEAN PATENT APPLICATION

published in accordance with Art. 158(3) EPC

(43) Date of publication:  
12.07.2000 Bulletin 2000/28

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **H05B 33/22**, H05B 33/10,  
H05B 33/14, C09K 11/06

(21) Application number: 99931527.8

(86) International application number:  
PCT/JP99/03978

(22) Date of filing: 23.07.1999

(87) International publication number:  
WO 00/05929 (03.02.2000 Gazette 2000/05)

(84) Designated Contracting States:  
DE FR GB NL

(72) Inventor: **KOBAYASHI, Hidekazu**  
Suwa-shi, Nagano 392-8502 (JP)

(30) Priority: 24.07.1998 JP 21001298  
16.07.1999 JP 20363299

(74) Representative:  
Sturt, Clifford Mark et al  
Miller Sturt Kenyon  
9 John Street  
London WC1N 2ES (GB)

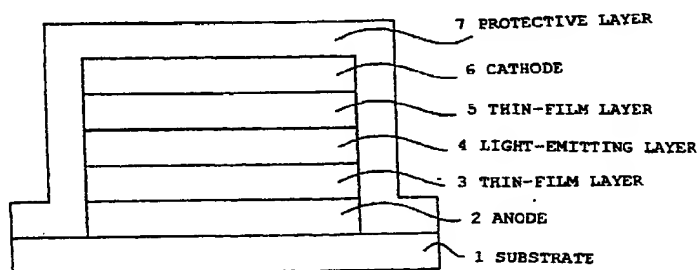
(71) Applicant:  
**SEIKO EPSON CORPORATION**  
Shinjuku-ku, Tokyo 163-0811 (JP)

## (54) ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57) An electroluminescent device having a structure comprising a light-emitting layer (4) composed of at least an organic polymer between an anode (2) and a cathode (6), comprises a thin-film layer (5) disposed

between the light-emitting layer (4) and the cathode (6), the thin-film layer suppressing unnecessary current which does not contribute to light emission.

FIG. 1



EP 1 018 857 A1

## Description

### Technical Field

[0001] The present invention relates to structures of electroluminescent devices used for terminal components of information apparatuses, such as displays.

### Background Art

[0002] Among recent aggressive activities for developing next generation luminous displays to replace cathode ray tubes (CRT) and liquid crystal displays, research and development of plasma display panels (PDP), field-emission displays (FED), organic electroluminescent displays have been actively performed. In organic electroluminescent materials, organic polymer materials emitting blue, green, and orange light, have been developed to such a level that the initial characteristics thereof can be utilized (The Society of Fiber Science and Technology, Japan, Symposium Abstracts 1998, 3A11, etc.). Polyfluorene derivatives have been well known as polymer materials for blue light emission, as described in Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 30, No. 11B, November, 1991, pp. L1941 - L1943. In addition, as light-emitting materials having wavelengths of green or longer, poly(p-phenylenevinylene) derivatives have been well known, as described in USP 5,247,190.

[0003] Meanwhile, in electroluminescent devices using light-emitting materials having low molecular weights, it has been reported in Appl. Phys. Lett., 70, 152 (1997) that electron injection efficiency was improved by providing a cathode interface layer.

[0004] However, concerning organic polymer materials for blue light emission, even though the initial characteristics thereof can be satisfactory, there is the problem in that the wavelength of the luminescent color shifts toward the longer wavelength side with current-application time.

[0005] In addition, in electroluminescent devices using organic polymer materials as light-emitting materials, impurities exist therein due to difficulties in purifying organic polymers, and current which does not contribute to light emission flows through these impurities, whereby there is a problem in that sufficient efficiency cannot be obtained.

[0006] Furthermore, in a process for manufacturing electroluminescent devices, printing defects may occur when a printing method, specifically, an ink-jet method, is used as a method for forming a light-emitting layer, and electrical short circuits caused by the printing defects may occur, whereby there is a problem in that display may be disabled.

### Disclosure of Invention

[0007] Taking the problems described above into

consideration, the object of the present invention is to provide element configurations of electroluminescent devices using organic polymer materials, and more preferably, organic polymer materials for blue light emission as light-emitting materials, in which changes of luminescent color upon current application are suppressed and reliability is improved. In addition, the present invention provides element configurations capable of achieving satisfactory efficiency by suppressing unnecessary current, and provides element configurations capable of achieving satisfactory efficiency even for electroluminescent devices using organic polymer materials having wavelengths of green or longer. Furthermore, in a process for manufacturing display apparatuses by using a printing method, specifically, by using an ink-jet method, another object of the present invention is to prevent electrical short circuits at printing defects that may occur depending on the conditions.

[0008] According to the present invention, the electroluminescent devices described below are provided.

(1) An electroluminescent device having a structure comprising a light-emitting layer composed of at least an organic polymer and disposed between an anode and a cathode, comprises a thin-film layer disposed at a position between the light-emitting layer and the anode, and/or between the light-emitting layer and the cathode. The thin-film layer suppresses unnecessary current which does not contribute to light emission.

According to the electroluminescent device described above, changes of luminescent color with current-application time can be effectively suppressed, and the reliability can therefore be noticeably improved. In addition, simultaneously, the insulating thin-film layer effectively blocks current passing through impurities existing in the organic polymer, and light-emitting efficiency is therefore improved.

Furthermore, in the present invention, configurations described below are provided as preferable embodiments.

(2) In the electroluminescent device described in (1) above, the organic polymer performs light emission in the wavelength range of 400 nm to 600 nm.

According to this configuration, an effect of improving the light-emitting efficiency described above can be obtained, specifically in the blue region and the vicinity thereof.

(3) In the electroluminescent device described in (1) or (2) above, the thin-film layer is disposed between the cathode and the light-emitting layer.

According to the configuration described above, unnecessary electron trap levels formed by joining the cathode and the light-emitting layer composed of the organic polymer at the interface thereof, can be avoided.

(4) In the electroluminescent device described in one of (1) to (3) above, the thin-film layer is composed of at least one material selected from the group consisting of a fluoride or an oxide of an alkali metal; a fluoride or an oxide of an alkaline earth metal; and a fluoride or an oxide of a group III element in the periodic table.

According to the configuration described above, the thin-film layer can be readily formed by a deposition method, and due to the characteristics thereof, specifically, changes of luminescent color with time are effectively suppressed, unnecessary current is suppressed, and light-emitting efficiency can therefore be improved.

(5) In the electroluminescent device described in (1) or (2) above, the thin-film layer is disposed between the anode and the light-emitting layer.

According to the configuration described above, hole trap levels formed by joining the anode and the light-emitting layer composed of the organic polymer can be avoided.

(6) In the electroluminescent device described in (1) or (2) above, a (positive) hole injection layer or a buffer layer having electrical conductivity, in which the thickness thereof is not less than 100 nm, is disposed between the light-emitting layer and the anode.

According to the configuration described above, changes of luminescent color with time after current-application are greatly and effectively decreased.

(7) In the electroluminescent device described in (1) or (2) above, the organic polymer is polyfluorene or a derivative thereof.

According to the configuration described above, the effect of the thin-film layer can be maximized specifically for blue light emission, and changes of luminescent color with time are greatly and effectively decreased.

(8) In the electroluminescent device described in (1) or (2) above, the organic polymer is poly(p-phenylenevinylene) or a derivative thereof.

According to the configuration described above, the light-emitting efficiency of the device for blue light emission can be noticeably improved.

(9) In the electroluminescent device described in (1) or (2) above, the degree of polymerization of the organic polymer is at least two.

According to the configuration described above, film formability of the light-emitting layer is improved, and improvements in reliability and characteristics are further achieved by disposing the thin-film layer.

(10) In the electroluminescent device described in (1) or (2) above, the light-emitting layer is formed by depositing a plurality of light-emitting material layers.

According to the configuration described

above, an adjustable range for luminescent colors can be remarkably widened, and simultaneously, improvements in light-emitting efficiency and reliability can also be achieved.

(11) In the electroluminescent device described in (1) or (2) above, the light-emitting layer composed of the organic polymer is formed by a printing method.

According to the configuration described above, since the printing method, which is a very simple film-forming method, is used, and due to the provision of the thin-film layer, the probability of the occurrence of electrical short circuits is low even when printing defects exist, and display apparatuses having an exceedingly low probability of the occurrence of displaying defects can be obtained.

(12) In the electroluminescent device described in (11), the printing is an ink-jet method.

According to the configuration described above, the probability of the occurrence of electrical short circuits is low, even when printing defects caused by the ink-jet method exist, and display apparatuses having an exceedingly low probability of the occurrence of displaying defects can be manufactured.

In addition, as a specifically preferable embodiment, the present invention provides an electroluminescent device having a structure comprising a light-emitting layer composed of at least an organic polymer and disposed between an anode and a cathode, in which a layer composed of a fluoride of an alkali metal, an alkaline earth metal, or a group III element in the periodic table, is disposed between the light-emitting layer and the anode, and/or between the light-emitting layer and the cathode. In the devices described above, lithium fluoride is more preferably used as the fluoride.

#### Brief Description of the Drawings

[0009]

Fig. 1 is a cross-sectional view of the structure of an electroluminescent device according to Example 1 of the present invention.

Fig. 2 shows a light emission spectrum of the electroluminescent device according to Example 1 of the present invention.

Fig. 3 shows a light emission spectrum of an electroluminescent device according to Comparative Example 1.

Fig. 4 shows a light emission spectrum of an electroluminescent device according to Example 2 of the present invention.

Fig. 5 shows the chromaticity of an electroluminescent device according to Example 4 of the present invention.

Fig. 6 is a cross-sectional view of the structure of an

electroluminescent device according to Example 7 of the present invention.

### Best Mode for Carrying Out the Invention

[0010] Preferable embodiments for carrying out the present invention will be described in detail with reference to the examples.

(Example 1)

[0011] In an electroluminescent device having a structure provided with an organic polymer and disposed between two electrodes (anode and cathode), one of which is transparent, according to this Example, an example will be described in which the organic polymer emits light in the wavelength range between 400 nm to 600 nm, and a thin-film layer is disposed between the organic polymer and the cathode.

[0012] In Fig. 1, a cross-sectional view of the electroluminescent device of the present invention is shown. As a transparent electrode (anode), an indium tin oxide (ITO) film was formed on a transparent glass substrate 1 and was then patterned. Next, as a (positive) hole injection layer (transport layer) to be used as a thin-film layer 3, a 100-nm thick film composed of Bytron (Bayer AG) was formed by coating followed by drying thereof. Then, a xylene solution containing one percent of poly(dioctyl)fluorene was coated and dehydrated, and a 50-nm thick film thereof was obtained as a light-emitting layer 4. Subsequently, an ethyl acetate solution containing polymethylmethacrylate (PMMA) was coated and dehydrated, and a 5-nm thick film thereof was obtained as a thin-film layer 5. Calcium was deposited to a thickness of 100 nm as a cathode 6, and aluminum was then deposited to a thickness of 300 nm. Next, the unit thus formed was encapsulated by using a protective substrate and an encapsulating agent composed of ultraviolet-cured materials (ultraviolet curable epoxy resin).

[0013] The light emission spectrum of the light-emitting device (blue light-emitting device) thus prepared is shown in Fig. 2. The light-emitting efficiency thereof was 0.1 lm/W.

[0014] In this example, a polyfluorene derivative was used as the light-emitting layer 4; however, any material which emits blue light has the same effect.

[0015] After forming and patterning the ITO film, when formation of banks for isolating the cathodes and subsequent formation of layers thereon are performed, patterning of films composed of a cathode material is not specifically required. Meanwhile, without forming the banks thus mentioned, a cathode pattern may also be formed by patterning using a physical mask during cathode deposition.

[0016] When active elements, such as thin-film transistors (TFT), are formed on the glass substrate 1 beforehand, a large-scale displaying may be readily performed.

[0017] In this example, PMMA was used as the thin-film layer 5; however, an organic polymer having insulating properties, such as polyethylene, may be used in a manner similar to that described above. In addition, an inorganic material having insulating properties, such as silicon dioxide, may be used as well. Concerning film formation, as well as a coating method, a deposition method or the like may also be employed.

[0018] In this example, ITO was used as the transparent electrode (anode); however, a transparent conductive material, such as IDIXO (Idemitsu K.K) and a NESA film, may also be used.

[0019] In this example, a glass substrate was used; however, a transparent substrate, such as a plastic, may also be used.

[0020] In this example, Bytron was used as the hole injection layer (transport layer) to be the thin-film layer 3; however, a material having electrical conductivity, such as polyaniline and a phthalocyanine compound, and an insulating material having a hole injection property, such as a phenylamine derivative of star-burst molecules, may also be used.

[0021] In this example, calcium was used as the cathode; however, a material having a small work function, such as lithium, magnesium, aluminum, and alloys thereof, may be used as well. Meanwhile, a material having a larger work function compared to that of a transparent electrode may be used by adjusting a driving voltage.

[0022] In this example, an ultraviolet cured material (ultraviolet curable epoxy resin) was used as the encapsulating agent; however, an encapsulating agent composed of a thermosetting resin having superior gas barrier properties and humidity resistance, may be used as well.

(Comparative Example 1)

[0023] An electroluminescent device without having the thin-film layer 5 (the thin-film layer between the light-emitting layer and the cathode) of the structure shown in Fig. 1 of Example 1, was prepared. The light emission spectrum thereof is shown in Fig. 3. The light-emitting efficiency was 0.06 lm/W.

(Example 2)

[0024] In this Example, an example will be described, in which a fluoride or an oxide of an alkali metal; a fluoride or an oxide of an alkaline earth metal; or a fluoride or an oxide of a group III element in the periodic table, is used for the thin-film layer of the structure shown in Fig. 1.

[0025] Formation methods for layers other than the thin-film layer were the same as described in Example 1. As the thin-film layer 5, calcium fluoride film formed by deposition to a thickness of 2 nm was used. The light emission spectrum of the light-emitting device (blue

light-emitting device) thus prepared is shown in Fig. 4. The light-emitting efficiency was 0.17 lm/W.

[0026] In this example, calcium fluoride was used by deposition as the thin-film layer; however, lithium fluoride may also be used. In addition, a fluoride or an oxide of an alkali metal, such as lithium, sodium, or potassium; a fluoride or an oxide of an alkaline earth metal, such as beryllium, magnesium, calcium, or scandium; and a fluoride or an oxide of a group III element in the periodic table, such as boron, aluminum, or gallium, may also be used. In addition, a material that has adequate electrical insulating properties, easy film formability, and suppression of unnecessary current which does not contribute to light emission, may also be used.

(Example 3)

[0027] In this Example, an example will be described in which poly(p-phenylenevinylene) or a derivative thereof is used as an organic polymer for the light-emitting layer. The structure of the Example other than an organic polymer layer (light-emitting layer) was equivalent to that of the light-emitting device described in Example 1.

[0028] As the light-emitting layer 4 (layer composed of an organic polymer) in Fig. 1, precursors of poly(p-phenylenevinylene) were coated and baked, and a 100-nm thick film was thereby obtained.

[0029] The light-emitting efficiency of the electroluminescent device thus prepared was 1.16 lm/W.

(Comparative Example 2)

[0030] In Comparative Example 1, when a poly(p-phenylenevinylene) film was formed and used as the light-emitting layer (layer composed of an organic polymer) in a manner similar to that of Example 3, the light-emitting efficiency thereof was 0.4 lm/W.

(Example 4)

[0031] In this Example, in the light-emitting device having the structure (Example 1) shown in Fig. 1, an example will be described in which a hole injection layer or a buffer layer having electrical conductivity, which is disposed between the light-emitting layer 4 and the anode 2 as the thin-film layer 3, was formed at various thickness.

[0032] In Example 1, the electroluminescent devices were prepared by changing the thickness of the hole injection layers from 25 nm to 220 nm, and the chromaticities of these electroluminescent devices measured five minutes after current-application are shown in Fig. 5. It was clear that chromaticity shifting to a blue side could be obtained concomitant with an increase in the thickness of the buffer layer (specifically, not less than 100 nm).

(Example 5)

[0033] In this Example, in the light-emitting device having the structure (Example 1) shown in Fig. 1, an example will be described in which the degree of polymerization of the organic polymer was changed. When the degree of polymerization was changed to 1, 2, and 1,000, film formability of an organic polymer having the degree of polymerization of 1 was seriously inferior. Meanwhile, concomitant with an increase of the degree of polymerization, superior film formability was obtained and an effect by inserting the thin-film layer was enhanced. Even when the degree of polymerization was 2, the effect by disposing the thin-film layer could be observed.

(Example 6)

[0034] In this Example, an example, in which an ink-jet method was employed for forming the light-emitting layer, will be described.

[0035] Forming methods other than the formation of the light-emitting layer were equivalent to those described in Example 2. The formation of the light-emitting layer was performed by the ink-jet method. At the pixel on which the light-emitting layer could not be coated for some reason, a stacked layered structure composed of an ITO/a hole injection layer (transport layer) (Bytron of Bayer AG in this Example)/a thin-film layer (2 nm of LiF in this Example)/Ca/Al was formed. The measured current density of this structure was not greater than 1 mA/cm<sup>2</sup>, and when the light-emitting layer was formed, the current density was a few tens of mA/cm<sup>2</sup>. It is understood that current was suppressed when the light-emitting layer was not formed.

[0036] In this Example, the ink-jet method was described; however, other printing methods may also be used.

(Example 7)

[0037] In this Example, an example in which two light-emitting layers were formed will be described. In Fig. 6, the structure of an electroluminescent device of this Example is shown.

[0038] An anode group 52 was formed on a substrate 51, and subsequently, a bank 53 and a hole injection layer (transport layer) 54 (20-nm thick Bytron film by Bayer AG in this Example) 54 were formed. Next, on a pixel for red light emission, a solution containing precursors of poly(p-phenylenevinylene) doped with one percent of rhodamine 101 (RPPV) was coated as a first light-emitting layer (55) by an ink-jet method and then baked at 150°C for 4 hours in N<sub>2</sub> atmosphere, and a 40-nm thick film was thereby obtained. Then, on a pixel for green light emission, a solution containing precursors of poly(p-phenylenevinylene) (PPV) was coated as a second light-emitting layer (55') by an ink-jet method and

was then baked at 150°C for 4 hours in N<sub>2</sub> atmosphere, and a 30-nm thick film was thereby obtained. On a pixel for blue light emission, nothing was coated by an ink-jet method. Subsequently, a xylene solution containing poly(dioctyl)fluorene was spin-coated on the entire pixels to a thickness of 45 nm as a third light-emitting layer (56). Next, a 2-nm thick film of lithium fluoride was formed by deposition over the entire surface of the substrate as a thin-film layer 57, and then a calcium film and an aluminum film were formed as a cathode 58 by deposition to a thickness of 100 nm and 200 nm, respectively. Over the unit thus prepared, a protective layer 59 was formed by a protective substrate and an encapsulating material. In addition, lead electrodes were connected to a controller circuit, whereby display was performed.

[0039] In the electroluminescent device thus prepared, the efficiency of the red light-emitting pixels was 0.15 lm/W, the efficiency of the green light-emitting pixels was 0.12 lm/W, and the efficiency of the blue light-emitting pixels was 0.18 lm/W.

[0040] A display panel (number of pixels was 320 × 240 and size was 2 inch) was made by forming a TFT device in each pixel of the substrate 51 beforehand. Electrical consumption was approximately 1.6 W and display luminance was 30 Cd/m<sup>2</sup>, when an active matrix driving method displayed animation.

[0041] The thickness of each layer described in this Example is not limited thereto. In addition, the light-emitting materials are not limited to those described in this Example. When TFT arrays are formed on the substrate to be used, animation can be displayed. Meanwhile, when anodes and cathodes are formed as electrode groups in the form of stripes, and are disposed to orthogonally cross each other, simple matrix driving can be performed.

[0042] As described above in detail, according to the present invention, by disposing a thin-film layer, which suppresses unnecessary current which does not contribute to light emission, between a light-emitting layer composed of an organic polymer and a cathode, a tendency of the luminescent color to shift to longer wavelengths can be suppressed, and a light-emitting efficiency can be noticeably improved. In addition, even when defects of the light-emitting layer occur during a forming process therefor using a printing method or the like, electrical short circuits can be effectively prevented. Consequently, an organic electroluminescent (EL) display, which has consistent performance, a high light-emitting efficiency, and high color reproducibility, can be simply produced and can be provided, and the application thereof to information display apparatuses will therefore be accelerated.

#### Industrial Applicability

[0043] The electroluminescent device according to the present invention can be suitably applied to elec-

tronic devices, such as lap-top type personal computers (PC) which are required to display high quality images, televisions, viewfinder type or direct-view monitor type video tape recorders, car navigation devices, electronic notebooks, electronic calculators, word processors, engineering work stations (EWS), mobile phones, video telephones, POS terminals, pagers, and apparatuses provided with touch panels.

#### Claims

1. An electroluminescent device having a structure comprising a light-emitting layer composed of at least an organic polymer and disposed between an anode and a cathode, wherein the electroluminescent device comprises a thin-film layer disposed at least at a position between the light-emitting layer and the anode, and between the light-emitting layer and the cathode, the thin-film layer suppressing unnecessary current which does not contribute to light emission.
2. An electroluminescent device according to Claim 1, wherein the organic polymer performs light emission in the wavelength range of 400 nm to 600 nm.
3. An electroluminescent device according to Claim 1 or Claim 2, wherein the thin-film layer is disposed between the cathode and the light-emitting layer.
4. An electroluminescent device according to one of Claims 1, 2, and 3, wherein the thin-film layer is composed of at least one material selected from the group consisting of a fluoride or an oxide of an alkali metal; a fluoride or an oxide of an alkaline earth metal; and a fluoride or an oxide of a group III element in the periodic table.
5. An electroluminescent device according to Claim 1 or Claim 2, wherein the thin-film layer is disposed between the anode and the light-emitting layer.
6. An electroluminescent device according to Claim 1 or Claim 2, further comprising a hole injection layer or a buffer layer having electrical conductivity, the thickness thereof being not less than 100 nm, disposed between the light-emitting layer and the anode.
7. An electroluminescent device according to Claim 1 or Claim 2, wherein the organic polymer comprises polyfluorene or a derivative thereof.
8. An electroluminescent device according to Claim 1 or Claim 2, wherein the organic polymer comprises poly(p-phenylenevinylene) or a derivative thereof.
9. An electroluminescent device according to Claim 1



or Claim 2, wherein the degree of polymerization of the organic polymer is at least two.

10. An electroluminescent device according to Claim 1 or Claim 2, wherein the light-emitting layer is formed by depositing a plurality of light-emitting material layers. 5
11. An electroluminescent device according to Claim 1 or Claim 2, wherein the light-emitting layer composed of the organic polymer is formed by a printing method. 10
12. An electroluminescent device according to Claim 11, wherein the printing method is an ink-jet method. 15
13. An electroluminescent device having a structure comprising a light-emitting layer composed of at least an organic polymer between an anode and a cathode, wherein the electroluminescent device comprises a layer composed of a fluoride of an alkali metal, an alkaline earth metal, or a group III element in the periodic table, the layer being disposed at least at a position between the light-emitting layer and the anode, and between the light-emitting layer and the cathode. 20 25
14. An electroluminescent device according to claim 13, wherein the fluoride is lithium fluoride. 30

35

40

45

50

55

FIG. 1

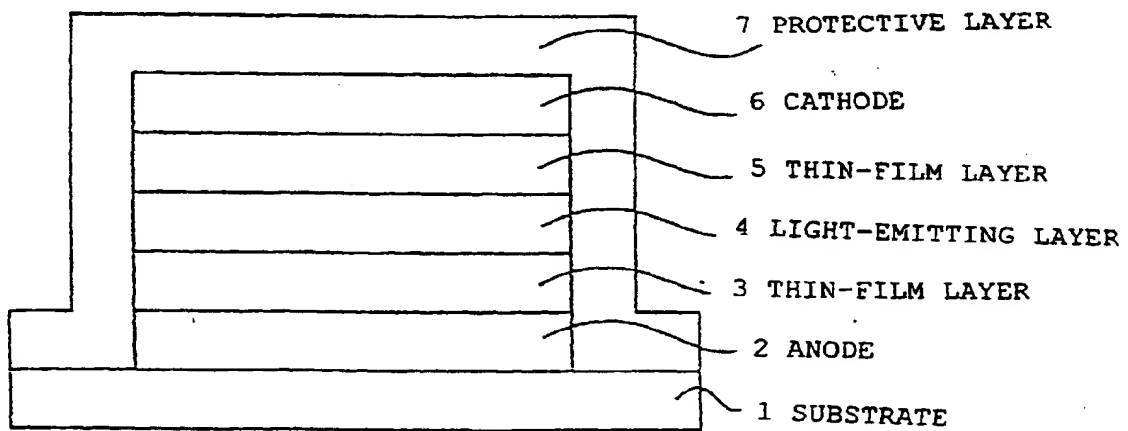


FIG. 2

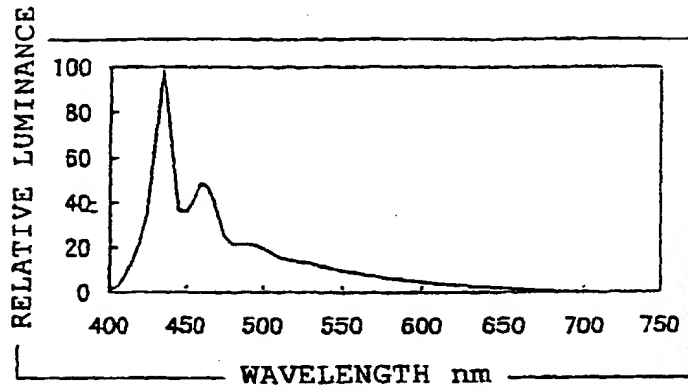


FIG. 3

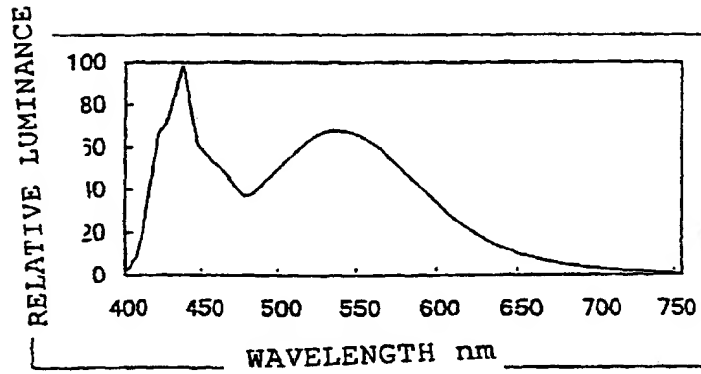


FIG. 4

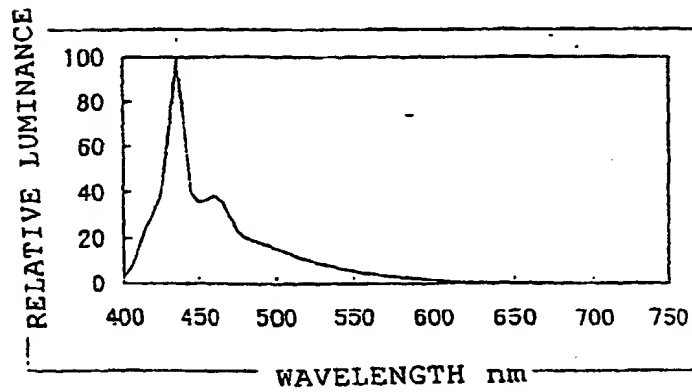


FIG. 5

Bytron FILM THICKNESS vs. LIGHT-EMITTING CHROMATICITY

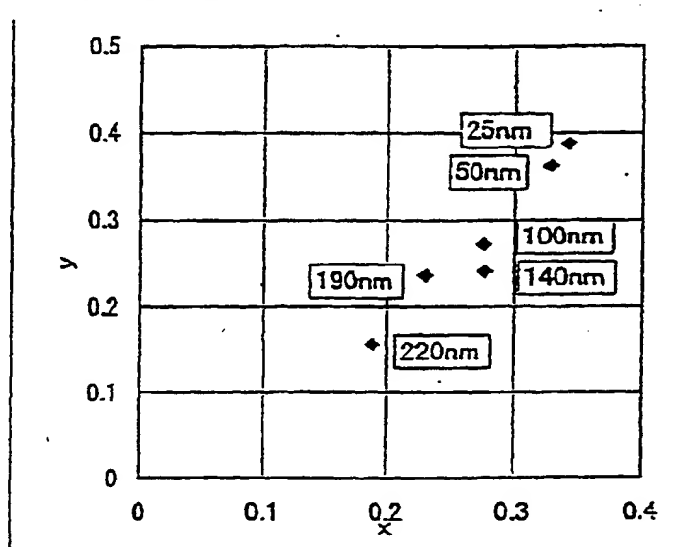
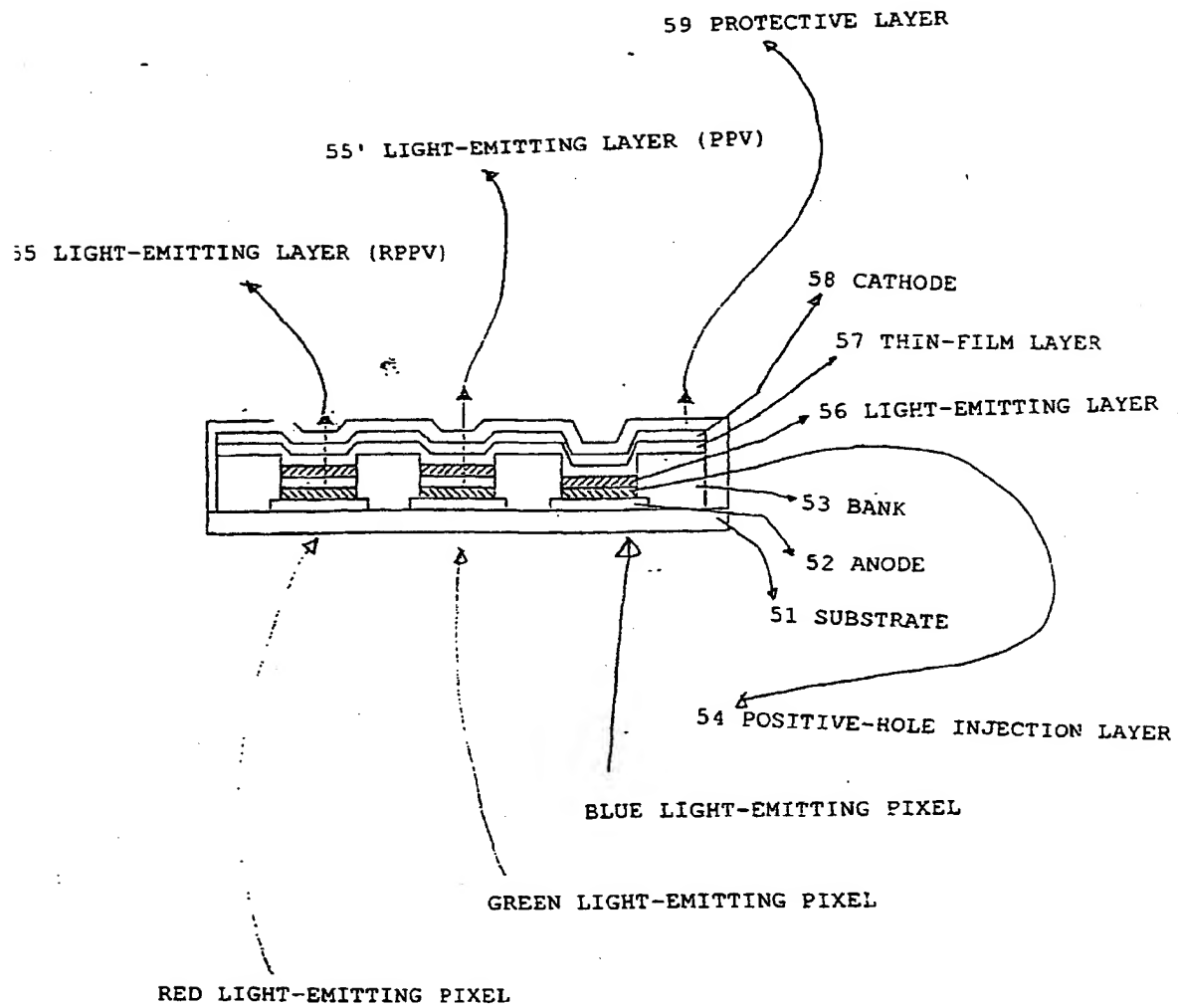


FIG. 6



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03978

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>6</sup> H05B33/22, H05B33/10, H05B33/14, C09K11/06  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>6</sup> H05B33/00-33/28  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1940-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 5-3080, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 8 January, 1993 (08. 01. 93), Full text (Family: none)	1-14
Y	JP, 8-288069, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 1 November, 1996 (01. 11. 96), Full text (Family: none)	1-14
Y	JP, 4-500582, A (Cambridge Research Innovation Ltd.), 30 January, 1992 (30. 01. 92), Column 6, lower right column, line 1 to page 7, upper right column, line 18 ; Fig. 2 & WO, 9013148, A1	1-14
Y	JP, 10-36487, A (Korea Institute of Science and Technology), 10 February, 1998 (10. 02. 98), Column 1, line 1 to column 6, line 3 & KR, 97074818, A & US, 5807974, A	7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 October, 1999 (19. 10. 99)		Date of mailing of the international search report 2 November, 1999 (02. 11. 99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03978

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 10-153967, A (Seiko Epson Corp.), 9 June, 1998 (09. 06. 98), Column 1, line 1 to column 2, line 37 ; Fig. 1 & WO, 9824271, A1 & CN, 1212114, A	10-12
A	JP, 7-509338, A (Cambridge Display Ltd.), 12 October, 1995 (12. 10. 95), Full text & WO, 94/03030, A1	1, 13
A	JP, 9-17574, A (Pioneer Electronic Corp.), 17 January, 1997 (17. 01. 97), Full text & EP, 740489, A1 & US, 5739635, A	1, 13

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

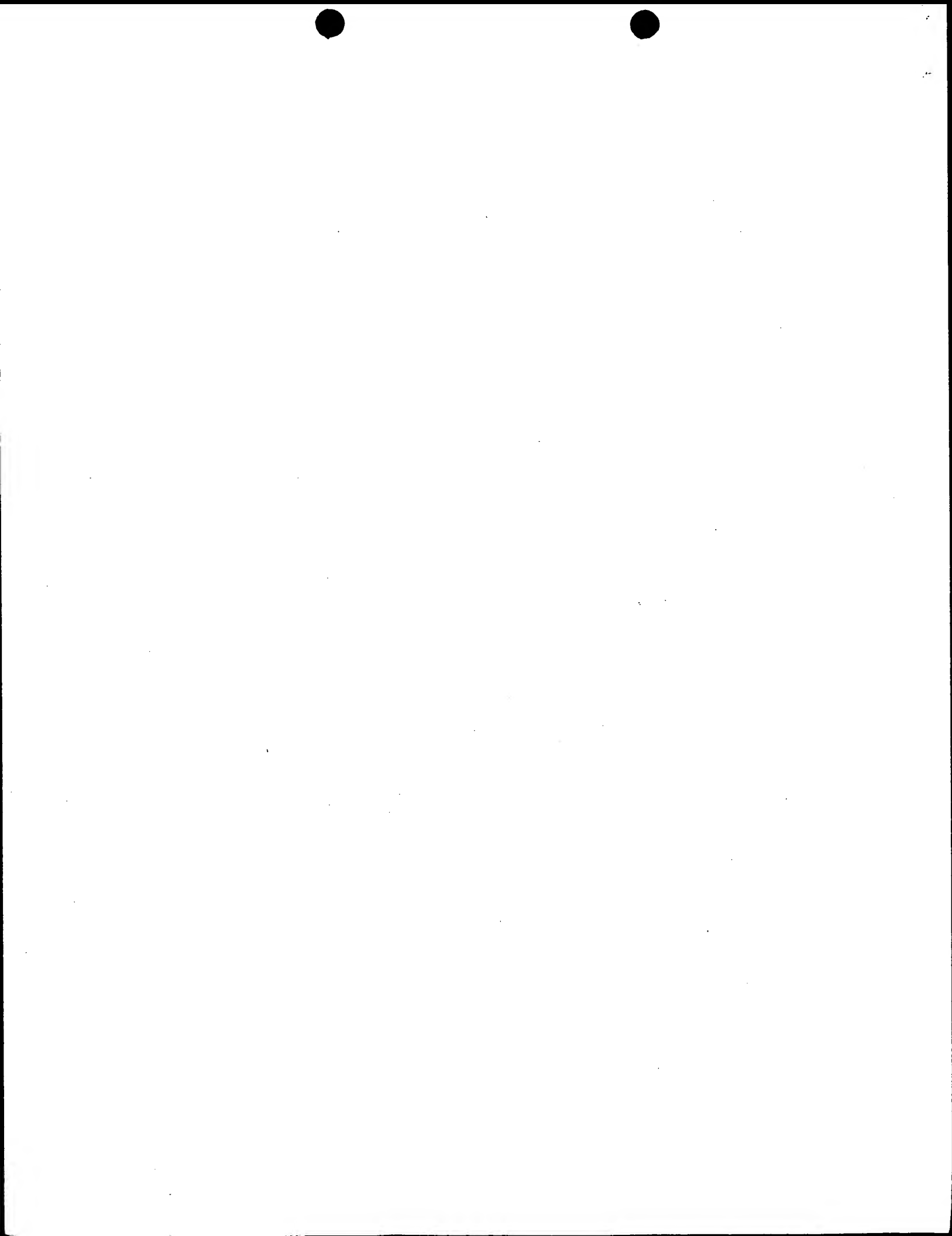




FIG. 1

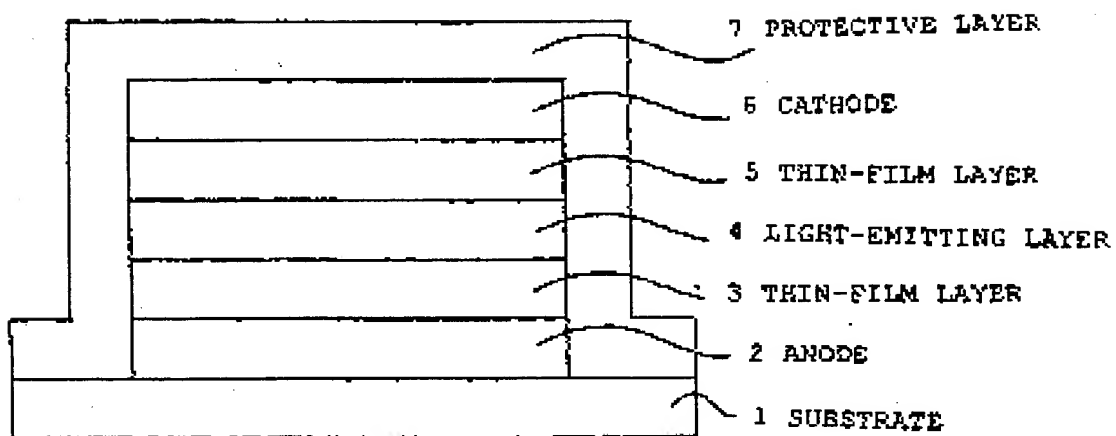


FIG. 2

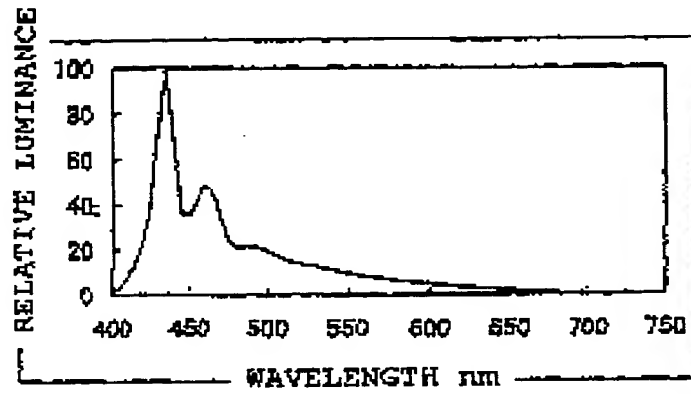


FIG. 3

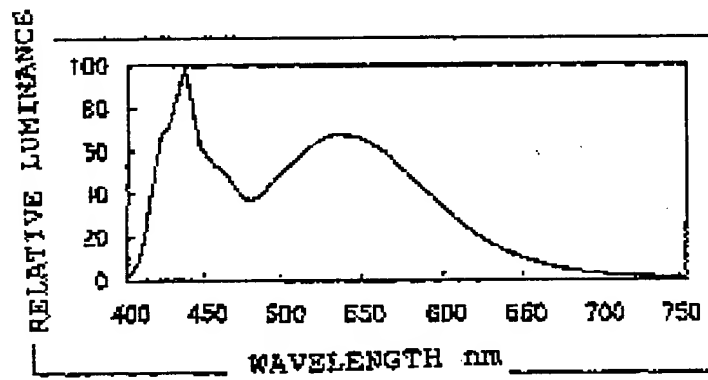


FIG. 4

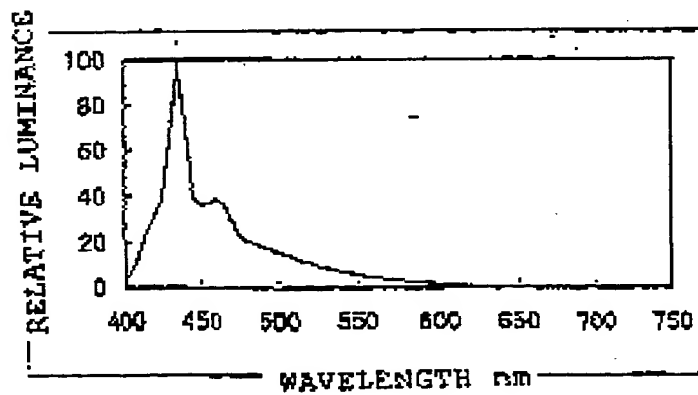


FIG. 5

Bytron FILM THICKNESS vs. LIGHT-EMITTING CHROMATICITY

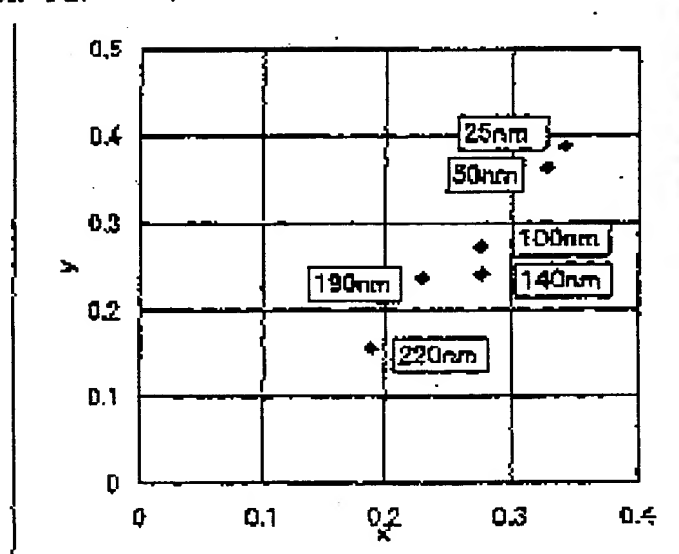


FIG. 6

